(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/106146 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B22F 3/105, C04B 35/64

B29C 67/00,

[DE/DE]; Am Nohl 9, 89173 Lonsee (DE). SHEN, Jialin [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 46, 89134 Blaustein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE03/02011

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Juni 2003 (16.06.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

202 20 325.5

18. Juni 2002 (18.06.2002) Di

103 13 452.2

26. März 2003 (26.03.2003) Di

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestr. 225, 70567 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFEIFER, Rolf

[DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 46, 89134 Blaustein (DE).

(74) Anwalt: DAIMLERCHRYSLER AG; Intellectual Property Management, Wilhelm-Runge-Str. 11, HCP U800, 89081 Ulm (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

vor Ablauf der f\(\tilde{u}\)r Änderungen der Anspr\(\tilde{u}\)che geltenden
Frist; Ver\(\tilde{g}\)flentlichung wird wiederholt, falls \(\tilde{A}\)nderungen
eintref\(\tilde{e}\)n

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LASER SINTERING METHOD WITH INCREASED PROCESS PRECISION, AND PARTICLES USED FOR THE SAME

(54) Bezeichnung: LASERSINTERVERFAHREN MIT ERHÖHTER PROZESSGENAUIGKEIT UND PARTIKEL ZUR VERWENDUNG DABEI

(57) Abstract: In the rapid prototyping method of selective laser sintering, temperature gradients occur inside and between individual layers, leading to component deformation which is intolerable at least for high-quality components. The aim of the invention is to provide a method for selective laser sintering, whereby the temperature inside the built-up particle cake is as homogeneous as possible. To this end, particles containing at least one material having a maximum softening temperature of approximately 70° C are used.

(57) Zusammenfassung: Bei dem Rapid Prototyping Verfahren des Selektiven Lasersinterns treten Temperaturgradienten innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten auf, die zu Bauteilverzug führen, der zumindest bei qualitativ hochwertigen Bauteilen nicht tolerierbar ist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Selektiven Lasersintern anzugeben, bei welchem die Temperatur innerhalb des aufgeschüteten Partikelkuchens möglichst homogen ist. Dieses Aufgabe wird dadurch gelöst, dass Partikeln verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur nicht mehr als circa 70° C betragt.



O 03/106146

Lasersinterverfahren mit erhöhter Prozessgenauigkeit und Partikel zur Verwendung dabei

Die Erfindung betrifft ein Selektives Lasersinterverfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 7 und Partikel zur Verwendung dabei gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1. Derartige Verfahren und Partikel sind bereits aus der DE 690 31 061 T2 bekannt.

Selektives Lasersintern (SLS, Selective Laser Sintering) ist ein Rapid-Prototyping-Verfahren, bei dem eine in einen Bau-10 raum absenkbare Plattform (Bauraumboden) eine Partikelschicht trägt, die durch einen Laserstrahl in ausgewählten Bereichen erhitzt wird, so dass die Partikeln zu einer ersten Schicht verschmelzen. Anschließend wird die Plattform um etwa 20 bis 15 300 μm (je nach Partikelgröße und -art) nach unten in den Bauraum gesenkt und eine neue Partikelschicht aufgebracht. Der Laserstrahl zeichnet wieder seine Bahn und verschmilzt die Partikeln der zweiten Schicht miteinander sowie die zweite mit der ersten Schicht. Auf diese Weise entsteht nach und nach ein vielschichtiger Partikelkuchen und in ihm ein Bau-20 teil, zum Beispiel eine Spritzgussform.

Innerhalb des Bauraums erfahren bestimmte Bereiche - abhängig von der Geometrie des herzustellenden Bauteils - für einen 25 längeren oder kürzeren Zeitraum eine Erwärmung durch den Laserstrahl während andere gar nicht erwärmt werden. Außerdem wird nur die jeweils oberste Partikelschicht durch den Laser erwärmt, die unteren Schichten geben die aufgenommene Wärme an ihre Umgebung und kühlen ab. Die Folge sind inhomogene Temperaturverteilungen und thermische Spannungen innerhalb des Partikelkuchens, die zu Bauteilverzug führen können.

Bereits in der DE 690 31 061 T2 wird vorgeschlagen, die Partikelschichten vorzuheizen, so dass der Energiestrahl nur noch eine geringe Menge Energie einbringen muss, um die Partikeln zu verbinden. Gleichzeitig bewirkt diese Maßnahme, dass die Temperaturdifferenzen zwischen bestrahlten und nicht bestrahlten Teilen einer Schicht verringert werden – auch wenn dies in der DE 690 31 061 T2 nicht offenbart ist.

15

Es treten jedoch weiterhin Temperaturgradienten innerhalb und zwischen den einzelnen Schichten auf, wobei insbesondere die erstgenannten zu Bauteilverzug führen, der zumindest bei qualitativ hochwertigen Bauteilen nicht tolerierbar ist.

20

25

30

Als Korrekturmaßnahme wird daher in der DE 101 08 612 A1 vorgeschlagen mittels einer segmentierten Bauraummantelheizung den üblichen dreidimensionalen Temperaturgradienten zwangsweise durch einen annähernd eindimensionalen (in Richtung auf den Bauraumboden) zu ersetzen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Verfahren sowie Partikeln zum selektiven Lasersintern anzugeben, bei welchen die Temperatur innerhalb des aufgeschütteten Partikelkuchens möglichst homogen ist.

Diese Aufgabe wird gelöst, in dem die absolute Temperaturdifferenz zwischen den bestrahlten Bereichen und deren Endtemperatur, also der Raumtemperatur, durch die Verwendung geeigneter Materialen gesenkt wird. Geeignete Materialen sind solche, die eine Erweichungstemperatur von weniger als circa 70°C aufweisen. Dabei ist der Begriff Erweichungstemperatur nicht eng auszulegen, sondern dem Fachmann ist klar, dass darunter eine Temperatur zu verstehen ist, bei der die Partikeln eine Bindung mit angrenzenden Partikeln eingehen. Dazu kann ein teilweises Schmelzen erforderlich sein, aber z.B. bei Polymeren kann auch ein Erweichen (unterhalb der Glasübergangstemperatur) genügen oder es ist auch denkbar, dass die Aktivierungsenergie für eine chemische Bindung überschritten wird.

Die Erfindung ist in Bezug auf die zu verwendenden Partikeln und das zu schaffende Verfahren durch die Merkmale der Patentansprüche 1 und 7 wiedergegeben. Die weiteren Ansprüche enthalten vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen.

Die Aufgabe wird bezüglich der zu schaffenden Partikeln erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass sie zur Verwendung beim Selektiven Laser Sintern (SLS) geeignet sind (also ihr Durchmesser kleiner als circa $300\mu m$ ist) und sie enthalten

- einen Kern aus mindestens einem ersten Material

10

15

20

30

35

- eine mindestens teilweise Beschichtung des Kerns mit einem zweiten Material,
- 25 (weitere Komponenten sind optional)
 wobei das zweite Material eine niedrigere Erweichungstemperatur aufweist als das erste Material,
 und die Erweichungstemperatur des zweiten Materials weniger
 als circa 70° C beträgt.

Geeignete zweite Materialien können Legierungen mit niedriger Erweichungstemperatur sein, die z.B. in Schmelzsicherungen (vgl. z.B. JP2001143588A) verwendet werden, außerdem gesättigte lineare Carbonsäuren mit Kettenlänge \geq 16 (z.B. Heptadecansäure, Schmelzpunkt 60-63°C) oder auch Polymere im weitesten Sinne (vgl. nachfolgende Definition und Beispiele).

Die Erweichungstemperatur des zweiten Materials von circa 70°C oder weniger ermöglicht im Vergleich zu bisher verwendeten Partikeln das Lasersintern bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und somit auch eine wesentlich niedrigere Temperaturdifferenz zwischen bestrahlten Partikeln und der üblichen Raumtemperatur in der Größenordnung von 20°C. Versuche zeigen, dass mit der niedrigeren maximalen Temperaturdifferenz auch die Temperaturhomogenität des gesamten Bauraums verbessert wird.

10

20

Materialien mit wesentlich höheren Erweichungstemperaturen bedingen größere Temperaturinhomogenitäten und somit geringere Bauteilgenauigkeit, die für Präzisionsanwendungen nicht mehr ausreicht. Materialien mit wesentlich niedrigeren Erweichungstemperaturen können nur vergleichsweise aufwendig über längere Zeit gelagert werden, da sichergestellt werden muss, dass sie sich nicht unbeabsichtigt verbinden. Im Sommer sind jedoch Temperaturen von über 30°C im Schatten und von über 50°C in der Sonne auch in Deutschland erreichbar und deshalb könnte es zu unbeabsichtigten Materialerweichungen und -verbindungen kommen. Daher ist es vorteilhaft zweite Materialien mit Erweichungstemperaturen > 30°C, vorzugsweise größer 50°C, zu verwenden.

Als weiteren Vorteil ermöglicht die Verwendung erfindungsgemäßer Partikeln eine wesentlich größere Prozessgeschwindigkeit. Die üblichen SLS-Vorrichtungen sind weiter verwendbar (vgl. z.B. DE 102 31 136 A1) aber aufgrund der niedrigeren Erweichungstemperaturen ist zum Sintern nur ein wesentlich niedrigerer Energieeintrag erforderlich. Dieser ist bei gleicher Laserleistung mit höherer Verfahrgeschwindigkeit des Laserscanners und somit höherer Prozessgeschwindigkeit erzielbar. Außerdem kühlt das gesinterte Bauteil wesentlich schneller auf Raumtemperatur ab.

PCT/DE03/02011 WO 03/106146 5

Die Herstellung der Beschichtung kann nach den üblichen Beschichtungsverfahren für Pulverpartikel erfolgen. Bevorzugt wird die Beschichtung in einem Wirbelschichtreaktor oder einem Sprühtrockner aufgebracht.

5

15

Im Wirbelschichtreaktor werden die Kerne fluidisiert (verwirbelt) und es erfolgt eine Zufuhr des zweiten Materials durch Einsprühen oder Verdüsen einer Lösung (in einem geeigneten Lösungsmittel), Suspension oder Dispersion. Ebenso kann das 10 zweite Material aber auch als Feststoff in gleicher Weise wie das Pulvermaterial zudosiert werden und mit den Kernen agglomerieren.

Je nach Verweilzeit des Partikelmaterials in der Beschichtungsvorrichtung können die Partikeln (eines einzelnen erstem Materials oder eines Materialgemisches) einzeln beschichtet werden, oder mittels des zweiten Materials als Binderphase zu Granulaten aufgebaut werden. Die Schichtdicke der aufgetragenen Beschichtung lässt sich beispielsweise über die Konzentration des zweiten Materials in der eingesprühten Lösung /Suspension/Dispersion, die Verweilzeit und die Temperatur im Reaktor, beziehungsweise Sprühtrockner einstellen. Bevorzugte Schichtdicken liegen zwischen 0,1 und 10 Prozent der mittleren Partikelradien.

25

35

20

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels enthält die Beschichtung ein Polymer, vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer. Dabei ist der Begriff Polymer 30 wieder weit auszulegen. Er beschränkt sich nicht nur auf die typischen Kunststoffe, sondern umfasst auch Polyolefine (Wachse), Polysäuren und -Basen, metallorganische Polymere, Polymerblends und Polymere im weitesten Sinne, deren Erweichungstemperaturen nicht über 70°C liegen. Vorteilhaft ist es, wenn diese bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegen. Die so definierte Gruppe ist ausreichend groß, um für beliebige Kernmaterialien chemisch und/oder physikalisch angepasste Beschichtungen auswählen zu können. So kann beispielweise die Polarität gezielt ausgewählt werden oder auch die sterische Polymerstruktur. Für spezielle Anforderungen kann die Beschichtung jedoch weitere Komponenten aufweisen, z.B. Tenside zur Verbesserung der Fließeigenschaften, Haftvermittler zum Kern, Mikrosinterpartikeln für einen zweiten Sinterschritt und weitere Bestandteile.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfin-10 dungsgemäßen Partikels enthält die Beschichtung ein Polyvinylacetal, vorzugsweise ein Polyvinylbutyral (PVB). Einerseits kann anhand des Acetalisierungsgrades die Erweichungstemperatur gezielt ausgewählt werden (Es gibt eine Reihe ungeeigneter Polyvinylacetale und -butyrale mit Erweichungstemperaturen über 100°C, aber auch eine große Zahl geeigneter mit Erweichungstemperaturen unter 70°C. Andererseits sind die Polyvinylacetale in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich und somit ist ein so verbundenes Bauteil grundsätzlich sehr haltbar. Andererseits ist es für den Feinguß, insbeson-20 dere von Kernen, geeignet, da es nahezu ohne Restasche ausbrennbar ist. Generell ist es für eine Feingußanwendung der SLS-Bauteile vorteilhaft, wenn die Beschichtung zumindest restaschearm ist.

25

30

Weitere geeignete Beschichtungsmaterialen sind in geeigneten Datenbanken wie BEILSTEIN oder GMELIN zu finden: So eignen sich Poly(alkylen-di- oder -tri-sulfide), z.B. Poly(methylen-trisulfide) mit Erweichungstemperaturen zwischen 55 und 70°C, Poly(ethylenglykole), insbesondere Poly(ethylenglykol)amine oder -amide mit Erweichungstemperaturen zwischen 50 und 65°C, oder auch Copolymere aus Ethylen und linearen Alken(di,tri)-olen mit Kettenlänge \geq 8 (z.B. Poly(ethylen-co-10-undecen-1-ol), Schmelzpunkt circa 66°C).

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Partikels ist die Beschichtung nicht hygroskopisch, vorzugsweise hydrophob. Dies gewährleistet, dass die Partikeln nur wenig oder gar kein Wasser aufnehmen und somit über lange Zeit lagerfähig sind ohne unbeabsichtigt zu verklumpen.

In einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen
Partikels enthält der Kern mindestens ein Element aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer. Dabei sind die Begriffe wieder weit auszulegen. Metall umfasst auch Halbmetalle, Keramik auch Sand und Ähnliches, und Polymer gemäß der vorherstehenden Definition. Partikeln mit derartigen Kernen und vorstehend beschriebenen Beschichtungen ermöglichen die SLS-Herstellung von Bauteilen mit praktisch beliebigen physikalischen, insbesondere mechanischen Eigenschaften.

Für Feingußanwendungen sind insbesondere Partikeln mit einem Polymethacrylat-Kern, vorzugsweise Polymethylmethacrylat-(PMMA)-Kern, und einer Polyvinylacetal-, vorzugsweise Polyvinylaceta

Vorteilhaft ist es auch, wenn der Kern mindestens zwei Teile aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer in loser oder fester Verbindung enthält. Dabei kann es sich um mindestens zwei Teile desselben Gruppenelementes oder verschiedener Gruppenelemente handeln. Die Teile können lose verbunden sein (Agglomerat) oder fest (Beschichtung/Legierung/Chemische Verbindung, etc.). Dadurch werden die Auswahlmöglichkeiten hinsichtlich physikalischer Eigenschaften des herzustellenden SLS-Bauteils weiter erhöht.

Die Aufgabe wird bezüglich des zu schaffenden SLS-Verfahrens erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass es folgende Schritte aufweist:

- Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,
- Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahl, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden,
- Wiederhohlen der Schritte des Auftragens und des Bestrahlens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbunden Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,

15 wobei

- Partikeln verwendet werden, die mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70°C beträgt.

20

25

5

10

Dadurch werden die vorstehend genannten Vorteile hinsichtlich der Homogenität des Temperaturgradienten und der daraus resultierenden Bauteilqualität sowie der Prozeßgeschwindigkeit erzielt. Diese Vorteile treten nicht nur bei erfindungsgemäßen Partikeln auf, sondern auch bei Partikeln, die nur aus einem einzigen Material bestehen oder homogen zusammengesetzt sind, solange sie nur mindestens ein Material enthalten, dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70° C beträgt.

Bei erfindungsgemäßen Partikeln ist es insbesondere in Hinsicht auf die Bauteilgenauigkeit vorteilhaft, wenn die eingekoppelte Strahlungsenergie derart bemessen ist, dass sie nur zur Erweichung der Beschichtung und dadurch zur Verbindung der bestrahlten Partikeln führt, ohne dabei das Kernmaterial aufzuschmelzen.

Vorteilhaft ist es auch, wenn zumindest die jeweils zu bestrahlende Partikelschicht zusätzlich beheizt wird, vorzugsweise auf ein Temperaturniveau von circa 2-3°C unter der niedrigsten Erweichungstemperatur der verwendeten Partikelmaterialien. Dadurch werden Temperaturinhomogenitäten innerhalb einer Schicht und von dieser ausgehend weiter reduziert. Ebenso wird die einzutragende Laserleistung weiter reduziert.

Für höchste Präzisionsanforderungen kann zusätzlich eine seg-10 mentierte Bauraumheizung gemäß der DE 101 08 612 A1 eingesetzt werden.

Mit verbundenen erfindungsgemäßen Partikeln und/oder nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Gegenstände weisen in Ihrer Ist-Geometrie nur minimale schwindungsbedingte Abweichungen gegenüber ihrer vorgegebenen Soll-Geometrie auf.

15

25

35

Nachfolgend werden anhand der Figuren 1 und 2 sowie mehrerer 20 Ausführungsbeispiele das erfindungsgemäße Partikel und das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert:

Figur 1 zeigt nicht maßstabsgerecht die erfindungsgemäßen Partikeln gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel. Diese werden in einem ansonsten üblichen Lasersinter-Verfahren zur Herstellung von Gegenständen verwendet. Die Partikeln weisen einen Kern 1 aus einem PMMA mit einer Erweichungstemperatur von circa $124\,^{\circ}$ C und eine Beschichtung 2 aus einem PVB mit einer Erweichungstemperatur von circa $66\,^{\circ}$ C aufweisen. Der Laserstrahl wird so geführt (Leistung ≈ 10 Watt (bei geringen Festigkeitsanforderungen auch weniger), Vorschubgeschwindigkeit ≈ 5 m/s, Laserspotdurchmesser ≈ 0.4 mm), dass die eingekoppelte Strahlungsenergie zur Erweichung der Beschichtung 2 und dadurch zur Verbindung der bestrahlten Partikeln führt, ohne dabei das Kernmaterial aufzuschmelzen. Die Partikeln ha-

ben einen mittleren Durchmesser von circa 35 µm, wobei die Beschichtung eine Dicke von circa 0,3 bis 0,7 µm aufweist.

Bei einem derartigen Verfahren unter Verwendung dieser Partikeln erfolgt die Verbindung der Partikeln nur über die oberflächlich erweichten Beschichtungen. Es treten nur geringe Temperaturinhomogenitäten auf, die eine geringe Schwindung und somit hohe Bauteilgenauigkeit bewirken. Vgl. Fig. 2, in welcher die verbundenen Partikeln 1' schraffiert dargestellt sind. Die aus Gründen der besseren Darstellbarkeit verdickten, nicht maßstabsgerechten Beschichtungen wurden in den Verbindungsbereichen gerade soweit oberflächlich erweicht, dass eine Verbindung der Partikeln erfolgte.

10

25

35

Die Genauigkeit wird noch weiter erhöht, wenn die Partikel-15 schichten auf circa 60°C vorgewärmt werden, da sich dann die Temperaturinhomogenitäten noch deutlich weiter verringern. Die Laserleistung und/oder Vorschubgeschwindigkeit wird entsprechend angepasst. Die Vorwärmung erfolgt mittels einer IR-Bestrahlung der Oberfläche oder bei noch höheren Genauig-20 keitsanforderungen mittels der segmentierten Mantelheizung gemäß der DE 101 08 612 A1.

Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel werden 1-komponentige Partikeln aus reinem PVB mit einer Erweichungstemperatur von circa 66°C und einem mittleren Durchmesser von circa 80 µm verwendet. Partikeln mit mittleren Durchmessern von circa 50 - 100 µm sind ebenfalls geeignet. Die dabei entstehenden Bauteile weisen geringere mechanische Belastbarkeit 30 auf und sind vorwiegend als Modelle oder auch als sog. verlo-. rene Kerne insbesondere bei Feingussanwendungen einsetzbar.

Für Anwendungen, die höheren physikalischen, insbesondere mechanischen Anforderungen entsprechen müssen, werden Partikeln mit metallischen und/oder keramischen Kernen und vorzugsweise ebenfalls metallischen Beschichtungen eingesetzt. Als Beschichtungen eignen sich dabei vor allen Legierungen, insbesondere ungiftige Wismut-Blei-Indium-Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt, die dem Fachmann z.B. als Schmelzsicherungen gemäß der JP2001143588A bekannt sind oder Löt-Legierungen wie beispielsweise die Wismut-Blei-Zinn Legierung PAD-165-851 der Stan Rubinstein Assoc., Foxboro, MA 02035 USA (vgl. http://www.sra-solder.com/pastesp.htm).

Bei metallischen Partikeln liegen die mittleren Durchmesser vorzugsweise bei 40-150 μm , für besondere Genauigkeitsanforderungen auch darunter, bei keramischen Partikeln meist unter 150 μm , vorzugsweise bei 15 bis 40 μm , für besondere Anforderungen auch bis zu 5 μm .

Patentansprüche

 Partikel zur Verwendung beim Selektiven Laser Sintern (SLS)

enthaltend

- 5 einen Kern 1 aus mindestens einem ersten Material
 - eine mindestens teilweise Beschichtung 2 des Kerns 1 mit einem zweiten Material,

wobei das zweite Material eine niedrigere Erweichungstemperatur aufweist als das erste Material,

- dadurch gekennzeichnet,
 dass die Erweichungstemperatur des zweiten Materials weniger als circa 70°C beträgt.
- Partikel nach Anspruch 1
 dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung 2 ein Polymer, vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer, enthält.
- 3. Partikel nach Anspruch 2
 20 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Beschichtung 2 ein Polyvinylacetal, vorzugsweise
 ein Polyvinylbutyral, enthält.
- 4. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
 25 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Beschichtung 2 nicht hygroskopisch,
 vorzugsweise hydrophob ist.

5. Partikel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern 1 mindestens ein Element aus der Material-gruppe Metall, Keramik, Polymer enthält.

5

10

15

20

- 6. Partikel nach Anspruch 5,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
 dass der Kern 1 mindestens zwei Teile aus der Materialgruppe Metall, Keramik, Polymer in loser oder fester
 Verbindung enthält.
- 7. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes mittels SLS aufweisend folgende Schritte:
 - Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,
 - Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahl, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden,
 - Wiederhohlen der Schritte des Auftragens und des Bestrahlens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbunden Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,
- dadurch gekennzeichnet,
 dass Partikeln verwendet werden,
 die mindestens ein Material enthalten,
 dessen Erweichungstemperatur weniger als circa 70° C
 beträgt.

30

8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6 verwendet
werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass zumindest die jeweils zu bestrahlende Partikelschicht zusätzlich beheizt wird, vorzugsweise auf ein
Temperaturniveau von circa 2-3° C unter der niedrigsten
Erweichungstemperatur der verwendeten Partikelmaterialien.

5

10 10. Gegenstand aus miteinander verbundenen Partikeln, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Partikeln nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt wurde und/oder dass er mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 7 bis 9 hergestellt wurde.

Internatio

plication No

PCT/DE 03/02011 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B29C67/00 B22F B22F3/105 C04B35/64 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29C B22F C04B B01J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages χ FR 2 803 243 A (ASS POUR LES TRANSFERTS DE 1,2,4,5, TEC) 6 July 2001 (2001-07-06) 7,8,10 page 1, line 7 - line 25 page 3, line 3 - line 5 claims 1,7,13,14 X EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO KK 1-5 :MATSUSHITA MITSUHIRO (JP)) 24 February 1999 (1999-02-24) paragraphs '0008!, '0016!, '0045!; figure 1 1 - 10US 6 401 001 B1 (PAN LIJUN ET AL) Α 4 June 2002 (2002-06-04) column 5, line 61 - line 67 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the International search 16 October 2003 24/10/2003 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Pierre, N

Internati plication No PCT/DE 03/02011

Cotalpany Citation of document, with indication, where appropriate, of the reterent passages Retevant to claim No.			PCT/DE 03,	702011
A US 4 944 817 A (BARLOW JOEL W ET AL) 31 July 1990 (1990-07-31) column 6, line 14 -column 7, line 57; figures 1,2,10 A US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11 July 1995 (1995-07-11) column 3, line 55 -column 4, line 46	C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
31 July 1990 (1990-07-31) column 6, line 14 -column 7, line 57; figures 1,2,10 A US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11 July 1995 (1995-07-11) column 3, line 55 -column 4, line 46	Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages	_	Relevant to claim No.
11 July 1995 (1995-07-11) column 3, line 55 -column 4, line 46	A	31 July 1990 (1990-07-31) column 6, line 14 -column 7, line 57;		1-10
	A	figures 1,2,10 US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11 July 1995 (1995-07-11) column 3, line 55 -column 4, line 46		1-10

information on patent taminy members

Internation pplication No
PCT/DE 03/02011

					101702	
	atent document d in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
FR	2803243	Α	06-07-2001	FR	2803243 A1	06-07-2001
EP	0897745	A	24-02-1999	JP AU EP US JP	10202082 A 1673797 A 0897745 A1 6210625 B1 10258223 A	04-08-1998 10-09-1997 24-02-1999 03-04-2001 29-09-1998
 US	6401001	B1	04-06-2002	WO NONE	9730782 A1	28-08-1997
US	4944817	Α	31-07-1990	US AT	4863538 A 155381 T	05-09-1989 15-08-1997
				AT Au	160960 T 643700 B2	15-12-1997 25-11-1993
				AU Ca De	6206590 A 2024592 A1 9018138 U1	14-03-1991 06-03-1991 08-02-1996
				DE DE	69031061 D1 69031061 T2	21-08-1997 30-10-1997
				DE DE DK	69031808 D1 69031808 T2 714725 T3	22-01-1998 02-04-1998 10-08-1998
				EP Ep Es	0416852 A2 0714725 A1 2104588 T3	13-03-1991 05-06-1996 16-10-1997
				ES Jp	2111408 T3 3183530 A	01-03-1998 09-08-1991
				US US US	5431967 A 5382308 A 5156697 A	11-07-1995 17-01-1995 20-10-1992
				US US	5147587 A 5182170 A	15-09-1992 26-01-1993
<u> </u>				US US At	5284695 A 5296062 A 116179 T	08-02-1994 22-03-1994 15-01-1995
-				AT AT AU	138294 T 138293 T 603412 B2	15-06-1996 15-06-1996 15-11-1990
<u> </u>				AU AU	1046688 A 659289 B2	06-05-1988 11-05-1995
				AU AU AU	3524193 A 632195 B2 6834690 A	13-05-1993 17-12-1992 14-03-1991
				BG BR	47343 A3 8707510 A	15-06-1990 21-02-1989
				CA DE DE	1284868 C 3750931 D1 3750931 T2	18-06-1991 09-02-1995 11-05-1995
				DE DE DE	3751818 D1 3751818 T2 3751819 D1	27-06-1996 26-09-1996 27-06-1996
				DE DE	3751819 T2 8718128 U1	26-09-1996 01-02-1996
				DE DK EP	287657 T1 329888 A 0287657 A1	18-08-1994 15-08-1988 26-10-1988
	(natent tamily sunex) (July 1			EP	0542729 A2	19-05-1993

information on patent family members

Internation pplication No
PCT/DE 03/02011

Patent document dited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4944817 A		EP FI HK	0538244 A2 882881 A ,B, 194796 A	21-04-1993 16-06-1988 01-11-1996
US 5431967 A	11-07-1995	US US US US US US US AT AU CA DE DE DE DE DE EP US US	5296062 A 5076869 A 4944817 A 5382308 A 5284695 A 5156697 A 5182170 A 155381 T 160960 T 643700 B2 6206590 A 2024592 A1 9018138 U1 69031061 D1 69031061 T2 69031808 D1 69031808 T2 714725 T3 0416852 A2 0714725 A1 2104588 T3 2111408 T3 3183530 A 5147587 A	22-03-1994 31-12-1991 31-07-1990 17-01-1995 08-02-1994 20-10-1992 26-01-1993 15-08-1997 15-12-1997 25-11-1993 14-03-1991 06-03-1991 08-02-1996 21-08-1997 30-10-1997 22-01-1998 02-04-1998 10-08-1998 13-03-1991 05-06-1996 16-10-1997 01-03-1998 09-08-1991 15-09-1992

Interna Aktenzelchen
PCT/DE 03/02011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B29C67/00 B22F3/105 CO4B35/64 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B29C B22F C04B B01J IPK 7 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Geblete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Betr. Anspruch Nr. Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Kategorie® 1,2,4,5, FR 2 803 243 A (ASS POUR LES TRANSFERTS DE X TEC) 6. Juli 2001 (2001-07-06) 7,8,10 Seite 1, Zeile 7 - Zeile 25 Seite 3, Zeile 3 - Zeile 5 Ansprüche 1,7,13,14 EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO KK 1-5 X :MATSUSHITA MITSUHIRO (JP)) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Absätze '0008!, '0016!, '0045!; Abbildung 1 1-10 US 6 401 001 B1 (PAN LIJUN ET AL) Α 4. Juni 2002 (2002-06-04) Spalte 5, Zeile 61 - Zeile 67 -/--Siehe Anhang Patentfamilie Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolifdiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen *A* Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. Oktober 2003 24/10/2003 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Pierre, N

Internativ Aktenzelchen
PCT/DE 03/02011

C/Earlest-	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	L					
Kalegorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.							
A	US 4 944 817 A (BARLOW JOEL W ET AL) 31. Juli 1990 (1990-07-31) Spalte 6, Zeile 14 -Spalte 7, Zeile 57; Abbildungen 1,2,10		1-10				
A	Spalte 6, Zeile 14 -Spalte 7, Zeile 57; Abbildungen 1,2,10 US 5 431 967 A (BOURELL DAVID L ET AL) 11. Juli 1995 (1995-07-11) Spalte 3, Zeile 55 -Spalte 4, Zeile 46 Spalte 10, Zeile 16 -Spalte 12, Zeile 7		1-10				
}							
	<u> </u>		<u></u>				

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internal ; Aktenzelchen
PCT/DE 03/02011

					101/01	03/02011
	echerchenbericht rtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamille	Datum der Veröffentlichung
FR	2803243	Α	06-07-2001	FR	2803243 A1	06-07-2001
EP	0897745	A	24-02-1999	JP AU EP US JP WO	10202082 A 1673797 A 0897745 A1 6210625 B1 10258223 A 9730782 A1	04-08-1998 10-09-1997 24-02-1999 03-04-2001 29-09-1998 28-08-1997
US	6401001	B1	04-06-2002	KEINE		
	4944817	B1 A	31-07-1990	KEINE UATTUUAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA	4863538 A 155381 T 160960 T 643700 B2 6206590 A 2024592 A1 9018138 U1 69031061 D1 69031061 T2 69031808 D1 69031808 T2 714725 T3 0416852 A2 0714725 A1 2104588 T3 2111408 T3 3183530 A 5431967 A 5382308 A 5156697 A 5182170 A 5284695 A 5196062 A 116179 T 138294 T 138294 T 138293 T 603412 B2 1046688 A 659289 B2 3524193 A 632195 B2 6834690 A 47343 A3 8707510 A 1284868 C 3750931 D1 3751818 D1 3751818 D1 3751818 T2 3751819 D1 3751819 T2 8718128 U1	05-09-1989 15-08-1997 15-12-1997 25-11-1993 14-03-1991 06-03-1996 21-08-1997 30-10-1997 22-01-1998 02-04-1998 10-08-1998 13-03-1991 05-06-1996 16-10-1997 01-03-1998 09-08-1991 11-07-1995 17-01-1995 20-10-1992 26-01-1993 08-02-1994 22-03-1994 22-03-1994 15-06-1996 15-11-1990 06-05-1988 11-05-1995 13-05-1993 17-12-1992 14-03-1991 15-06-1990 21-02-1989 18-06-1991 09-02-1995 11-05-1995 27-06-1996 26-09-1996 26-09-1996 26-09-1996
				AU BG BR CA DE DE DE DE DE	6834690 A 47343 A3 8707510 A 1284868 C 3750931 D1 3750931 T2 3751818 D1 3751818 T2 3751819 D1 3751819 T2	14-03-1991 15-06-1990 21-02-1989 18-06-1991 09-02-1995 11-05-1995 27-06-1996 26-09-1996 26-09-1996

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamille gehören

Internation ktenzetchen
PCT/DE 03/02011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4944817 A		EP FI HK	0538244 A2 882881 A ,B, 194796 A	21-04-1993 16-06-1988 01-11-1996
US 5431967 A	11-07-1995	US US US AT AU ACA DE DE EP ES JP US	5296062 A 5076869 A 4944817 A 5382308 A 5284695 A 5156697 A 5182170 A 155381 T 160960 T 643700 B2 6206590 A 2024592 A1 9018138 U1 69031061 D1 69031061 D1 69031061 T2 69031808 D1 69031808 T2 714725 T3 0416852 A2 0714725 A1 2104588 T3 2111408 T3 3183530 A 5147587 A	22-03-1994 31-12-1991 31-07-1990 17-01-1995 08-02-1994 20-10-1992 26-01-1993 15-08-1997 15-12-1997 25-11-1993 14-03-1991 06-03-1991 08-02-1996 21-08-1997 30-10-1997 22-01-1998 02-04-1998 10-08-1998 13-03-1991 05-06-1996 16-10-1997 01-03-1998 09-08-1991 15-09-1992